

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247364

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.CI. C08G 85/00
C08G 85/00
C08G 59/40
C08G 81/00

(21)Application number : 06-067854 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

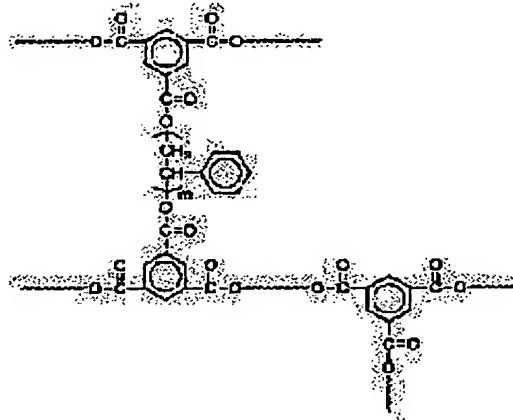
(22)Date of filing : 10.03.1994 (72)Inventor : NAKANO MITSURU
USUKI ARIMITSU
OKADA AKANE
UEGAKITO OSAMI

(54) POLYMER DEGRADABLE INTO OLIGOMER, PRODUCTION THEREOF, RECOVERY METHOD, AND REGENERATION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer degradable into a recoverable oligomer by connecting oligomer molecules through a chemical bond at which cleavage and rebonding can be repeated through given treatments which do not cause cleavage between monomer units in an oligomer molecule.

CONSTITUTION: A monomer, e.g., propylene, is dissolved in a solvent, e.g., toluene, cooled with, e.g. a given freezing mixture. A (C₂H₅)AlCl/V acetylacetone catalyst, etc., are added to the solution, and the monomer is polymerized to form a propylene oligomer. The oligomer is reacted with CO, and the reaction mixture is poured into ethanol acidified with hydrochloric acid to incorporate an aldehyde group into each oligomer end. The resulting oligomer is treated with LiAlH₄ to convert the aldehyde groups into hydroxyl groups. The hydroxyl- terminated oligomer is mixed and reacted with trimellitic acid chloride in an amount of about 1/3 equivalent to the oligomer to bond oligomer molecules with trimellitic acid residues through ester bonds. Thus, a star polymer represented by the formula and degradable into an oligomer, e.g. PP, is obtained. Upon hydrolysis of this polymer, the starting oligomer is recovered.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.03.2000

[Date of sending the examiner's decision 11.11.2003
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-247364

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int. Cl. 6

C08G 85/00

59/40

81/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

NUY

ZAB

NJJ

NUS

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全13頁)

(21) 出願番号

特願平6-67854

(22) 出願日

平成6年(1994)3月10日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1

(72) 発明者 中野 充

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 白杵 有光

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 岡田 茲

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41
番地の1 株式会社豊田中央研究所内

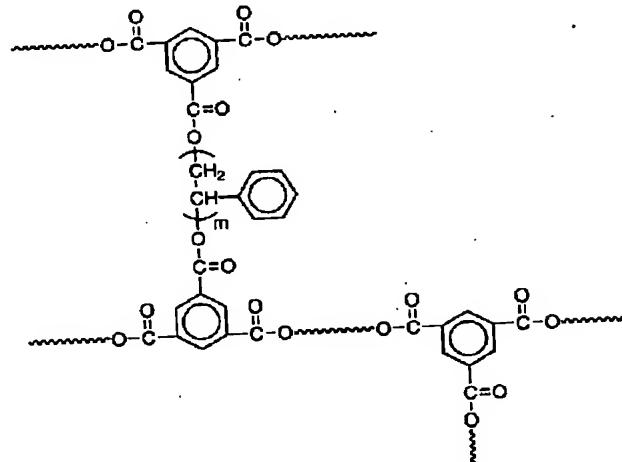
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オリゴマー分解性高分子、その製造方法、回収方法及び再生方法

(57) 【要約】

【目的】リサイクルを図る上で有利な新規高分子を提供する。

【構成】所定の重合度のオリゴマーが連結部を介して複数連結され、この連結部は、オリゴマーに影響を与えない所定の処理により開裂、再結合を繰り返し得る化学結合をもってオリゴマーを連結しているオリゴマー分解結合をもつてオリゴマーを連結しているオリゴマー分解性高分子。オリゴマー部形成プロセスと、連結部形成プロセスとを含む製造方法。高分子材料混在廃棄物に対し、連結部の化学結合開裂処理と、オリゴマーの流動性あるいは溶媒への溶解性を利用したオリゴマー分別処理あるいは回収方法。回収したオリゴマー中から変性あるとを行う回収方法。回収したオリゴマー中から変性あるいは劣化したものを排除した後、オリゴマー分解性高分子を再生させる再生方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子の構成単位であるモノマーが一定数重合されたオリゴマー部を、連結部を介して複数連結させた高分子であって、

前記連結部が、オリゴマー部におけるモノマー相互間の結合が開裂しない所定の処理により開裂、再結合を繰り返し得る化学結合をもってオリゴマー部を連結していることを特徴とするオリゴマー分解性高分子。

【請求項2】 少なくとも以下(1)、(2)のプロセス、及び、必要な場合には(3)のプロセスを、同時に、あるいは所定の順序に従って行うことにより請求項1に記載したオリゴマー分解性高分子を製造することを特徴とするオリゴマー分解性高分子の製造方法。

(1) 高分子のモノマーを一定数重合させるオリゴマー部形成プロセス。

(2) オリゴマー部の端部あるいは端部を構成すべきモノマーと、連結部あるいは連結部を構成すべき前駆体と、を結合させる連結部形成プロセス。

(3) 前記連結部形成プロセスにおいて、オリゴマー部の端部あるいは端部を構成すべきモノマーと連結部を構成すべき前駆体とを結合させる場合においては、その後当該前駆体から連結部を完成させる連結部完成プロセス。

【請求項3】 請求項1に記載のオリゴマー分解性高分子を含む高分子材料混在廃棄物に対して、少なくとも以下(4)、(5)のプロセスを行うことにより、前記高分子材料混在廃棄物中から目的のオリゴマーを分別、回収することを特徴とするオリゴマー分解性高分子の回収方法。

(4) オリゴマー分解性高分子における連結部の化学結合を開裂させる処理を施して、オリゴマー分解性高分子をオリゴマー単位に分解するオリゴマー化プロセス。

(5) 前記オリゴマー化プロセスで得られたオリゴマーの、流動性あるいは溶媒に対する溶解性における他種高分子材料との差異を利用して、当該オリゴマーを分別するオリゴマー分別プロセス。

【請求項4】 請求項3のオリゴマー化プロセスを経て得られたオリゴマー中から、オリゴマー部あるいは連結部において化学構造上の変性や劣化を生じているオリゴマーを所定の方法で排除し、しかる後請求項1に記載したオリゴマー分解性高分子を再生させることを特徴とするオリゴマー分解性高分子の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リサイクルを図る上で有利かつ有意義な新規材料であるオリゴマー分解性高分子、その製造方法、回収方法及び再生方法に関し、ひいては、廃棄自動車のシュレッダースト等に代表される高分子廃棄物の処理問題に一つの対策を提示しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、例えば自動車のシュレッダースト等の場合のように、原料となる石油等の資源の有限性や廃棄物の処理問題から、高分子材料のリサイクルが注目されている。そして、高分子材料のリサイクルにおいては、一般的に、①雑多な種類の高分子材料が混在する廃棄物を高分子材料の種類別に分離回収することの困難、②再使用時における高分子材料の物性劣化、等が問題とされている。

10 【0003】 上記の①の問題に対しては、例えば *Plast. Recycl. Future Bus. Oppor.* 38-46 (1991) に掲載された、 *B. J. Jody, E. J. Daniels, P. V. Bonsignore* 著の論文「シュレッダーストの溶解分離」に開示されているように、混在した材料を溶媒に対する溶解性の差により分別しようとする技術や、その他に比重差により分別しようとする技術がある。

【0004】 次に、上記の②の問題に対しては、例えば *SAE Tech. Pap. Ser.* (1992) に掲載された、 *M. D. Drigotas, G. P. Weeks, J. M. Fisher* 著の論文「ポリエチレンテレフタレートの分解」に開示されているように、高分子材料の廃棄物をモノマーまで分解した後に再度重合させて品質の回復を図ろうとするものがある。

20 【0005】 【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記した分別の技術では、熱硬化性樹脂のように溶解性の乏しいものの分別や、比重が近似している樹脂同士の分別は困難である。一方、前記した品質回復の技術では、支障なくモノマーまで分解できる高分子材料の種類は限定され、また、モノマーまで分解した後に再度重合させるという工程はエネルギーのロスが大きく、経済的に有利ではない。

30 【0006】 そこで本発明は、上記のような不具合を解消するため、リサイクルを図る上で有利かつ有意義な新規の高分子を提供し、併せてその製造方法、回収方法及び再生方法をも提示することを、その解決すべき課題とする。

【0007】

【着眼点】 本発明者は、高分子を、特定の分子量のオリゴマー単位毎に連結部を介して連結させることにより、40 オリゴマー単位に分解可能で、かつこれらのオリゴマーが連結部を介して互いに結合して元の高分子を再形成できるように構成することを考えた。

【0008】 このような高分子をリサイクルを図る上で有利かつ有意義に構成するためには、上記の連結部が次の条件を備えていなければならない。

(1) 連結部の結合がモノマー相互間の結合とは異種の化学結合であって、モノマー相互間の結合が開裂しない所定の処理で開裂、再結合できること。

(2) 連結部の介在することが、当該高分子に本来期待されている物性を余り阻害しないこと。

【 0 0 0 9 】 高分子が以上のように構成されていると、当該高分子をオリゴマー単位に分解したもとで、その分子量と他種高分子材料の分子量との差を利用した各種の手段により、各種の高分子材料が混在する廃棄物中よりオリゴマーを分別、回収することが容易になる。また、回収したオリゴマー中から劣化したオリゴマーを排除して再生品の品質確保を図ることもできる。そしてこのオリゴマーを元の高分子に再構成すれば良い。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

(第1発明の構成) 上記課題を解決するための本願第1発明(請求項1に記載の発明)の構成は、高分子の構成単位であるモノマーが一定数重合されたオリゴマー部を、連結部を介して複数連結させた高分子であって、前記連結部が、オリゴマー部におけるモノマー相互間の結合が開裂しない所定の処理により開裂、再結合を繰り返し得る化学結合をもってオリゴマー部を連結しているオリゴマー分解性高分子である。

【 0 0 1 1 】 (第2発明の構成) 上記課題を解決するための本願第2発明(請求項2に記載の発明)の構成は、少なくとも以下(1)、(2)のプロセス、及び、必要な場合には(3)のプロセスを、同時に、あるいは所定の順序に従って行うことにより前記第1発明に記載したオリゴマー分解性高分子を製造する、オリゴマー分解性高分子の製造方法である。

(1) 高分子のモノマーを一定数重合させるオリゴマー部形成プロセス。

(2) オリゴマー部の端部あるいは端部を構成すべきモノマーと、連結部あるいは連結部を構成すべき前駆体と、を結合させる連結部形成プロセス。

(3) 前記連結部形成プロセスにおいて、オリゴマー部の端部あるいは端部を構成すべきモノマーと、連結部を構成すべき前駆体とを結合させる場合においては、その後当該前駆体から連結部を完成させる連結部完成プロセス。

【 0 0 1 2 】 (第3発明の構成) 上記課題を解決するための本願第3発明(請求項3に記載の発明)の構成は、前記第1発明に記載したオリゴマー分解性高分子を含む高分子材料混在廃棄物に対して、少なくとも以下

(4)、(5)のプロセスを行うことにより、前記高分子材料混在廃棄物中から目的のオリゴマーを分別、回収する、オリゴマー分解性高分子の回収方法である。

(4) オリゴマー分解性高分子における連結部の化学結合を開裂させる処理を施して、オリゴマー分解性高分子をオリゴマー単位に分解するオリゴマー化プロセス。

(5) 前記オリゴマー化プロセスで得られたオリゴマーの、流動性あるいは溶媒に対する溶解性における他種高分子材料との差異を利用して、当該オリゴマーを分別するオリゴマー分別プロセス。

【 0 0 1 3 】 (第4発明の構成) 上記課題を解決するた

めの本願第4発明(請求項4に記載の発明)の構成は、前記第3発明に記載したオリゴマー化プロセスを経て得られたオリゴマー中から、オリゴマー部あるいは連結部において化学構造上の変性や劣化を生じているオリゴマーを所定の方法で排除し、かかる後前記第1発明に記載したオリゴマー分解性高分子を再生させる、オリゴマー分解性高分子の再生方法である。

【 0 0 1 4 】

【作用・効果】

10 (第1発明の作用・効果) 第1発明のオリゴマー分解性高分子は、その連結部が、オリゴマー部におけるモノマー相互間の結合が開裂しない所定の処理により開裂、再結合を繰り返し得る化学結合をもってオリゴマー部を連結しているので、この化学結合のみを選択的に開裂させたり、再結合させたりすることができる。従って、使用済みのオリゴマー分解性高分子のリサイクルを図る上で、第3発明や第4発明の方法によってその回収と再生とを行うことが可能となり、前記従来技術における分離回収及び再使用上の問題点を解消することができる。

20 【 0 0 1 5 】 (第2発明の作用・効果) 第2発明のオリゴマー分解性高分子の製造方法は、そのオリゴマー部形成プロセス、連結部形成プロセス、更に、場合により連結部完成プロセスによって、第1発明のオリゴマー分解性高分子を製造することができる。

【 0 0 1 6 】 (第3発明の作用・効果) 第3発明のオリゴマー分解性高分子の回収方法は、そのオリゴマー化プロセスとオリゴマー分別プロセスとにより、高分子材料混在廃棄物中からの目的のオリゴマーの分別、回収を容易にする。この方法によれば、熱硬化性樹脂のように溶解性の乏しい高分子材料間の分別や、比重が近似している高分子材料間の分別も容易になる。

30 【 0 0 1 7 】 (第4発明の作用・効果) 第4発明のオリゴマー分解性高分子の再生方法は、前記第3発明のオリゴマー化プロセスを経て得られたオリゴマー中の、変性や劣化を生じたオリゴマーの排除を容易にする。この方法は、高分子の再生にあたりモノマーまで分解する従来技術に比較して少なくともエネルギーのロスが小さく、経済的に有利である。

【 0 0 1 8 】

40 【実施態様】 次に、第1発明～第4発明の実施態様を、順次説明する。

【 0 0 1 9 】 [第1発明の実施態様]

【 0 0 2 0 】 (オリゴマー部の種類) オリゴマー部の種類については、特段の限定はない。即ち、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン等のポリオレフィン類のオリゴマーや、ポリブタジエン、ポリイソブレン等のエラストマー類のオリゴマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエステル、その他の各種の高分子のオリゴマーを用いることができる。

【0021】オリゴマー部として更に、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂の構成部分となるべきオリゴマーを用いることもできる。通常、熱硬化性樹脂は架橋反応により硬化させることから、加熱しても溶融することができないために、その廃品の再生使用は困難であるが、オリゴマー分解性の熱硬化性樹脂は架橋反応による硬化の後もオリゴマー化することにより均一な分子量のオリゴマーに低分子量化することができるため、その廃品の再生使用が可能である（実施例5参照）。

【0022】また、任意の2種類以上のモノマーを共重合させた共重合体からなるオリゴマー部を用いることもできる。

【0023】（オリゴマー部の分子量）一般的に、オリゴマー部の分子量またはオリゴマー部におけるモノマーの重合度が低過ぎる場合には、相対的に連結部の量比が高くなるため、高分子本来の性質が変化したり、高分子の物性が悪くなったりする恐れがある。また、オリゴマー部における分子量またはモノマーの重合度が高過ぎる場合には、オリゴマー分解性高分子の回収の際のオリゴマー化プロセスで得られたオリゴマーの溶解性や流動性が低くなるため、高分子材料混在廃棄物中からの目的のオリゴマーの分別、回収が困難になる恐れがある。

【0024】しかし実際において、オリゴマー部について、その分子量またはモノマーの重合度の上限、下限は、リサイクルに適した高分子としての目的に適う限りにおいて、モノマーの種類に応じて個々に定まるものであり、一律に限定することは困難である。モノマーの種類によっては、2量体あるいは分子量が500に満たない低分子量のオリゴマーや、数十量体あるいは分子量が10,000程度やそれ以上の高分子量のオリゴマーでも有効にオリゴマー部を構成する場合がある。

【0025】（連結部の種類）連結部は、オリゴマー部におけるモノマー相互間の結合が開裂しない所定の処理により開裂、再結合を繰り返し得る化学結合をもってオリゴマー部を連結するものでなければならない。

【0026】連結部の一例として、-S i - S i -結合がある。この連結部は、モノクロルシリル基（-S i - C i）を有する化合物等を連結部構成用の化合物として用いることにより導入することができる。この-S i - S i -結合は、遠紫外光（254 nm）の照射により開裂させることができ、カップリング反応により再結合させることができる。

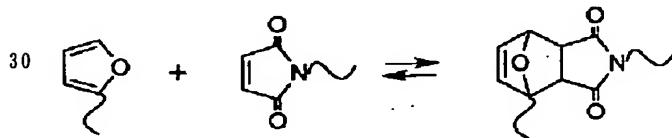
【0027】連結部の他の一例として、-C (=O) - O-（エステル結合）がある。この連結部は、例えばカルボキシル基を有する化合物と水酸基を有する化合物とを連結部構成用の化合物として用いることにより導入することができる。このエステル結合は、加水分解反応により開裂させることができ、脱水縮合反応により再結合させることができる。なお、モノマー相互間が加水分解され易い結合を有しているポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル等については、連結部をこの構成とすることは避けた方が良い。

【0028】連結部の他の一例として、-S - S-（ジスルフィド結合）がある。この連結部はメルカプト基を有する化合物等を連結部構成用の化合物として用いることにより導入することができる。このジスルフィド結合は、酸化反応により開裂させることができ、還元反応により再結合させることができる。

【0029】連結部の他の一例として、フラン環とマレイミド環とを前駆体とする連結部がある。この連結部は、一方のモノマーあるいはオリゴマーにはフリル基を結合させておき、他方のモノマーあるいはオリゴマーにはマレイミド基を結合させておくことによって、次の「化1」に示すようなDiels-Alder反応により開裂させたり再結合させたりすることができる。「化1」中でS字状に表示した結合手はオリゴマーとの結合手を示し、アルキレン基等を介してオリゴマーと結合していても良い。

【0030】

【化1】

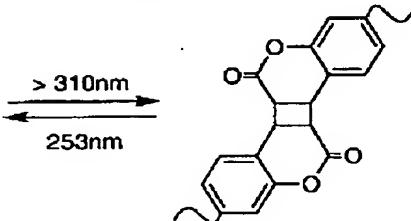


【0031】連結部の他の一例として、クマリン、アントラセン等を前駆体とする連結部がある。この連結部は、対のモノマーあるいはオリゴマーに、前駆体としてのクマリンあるいはアントラセンを結合させておき、次の「化2」に示すように近紫外光を照射したもとでの光二量化反応によって連結部を完成させるものである。

40 「化2」中でS字状に表示した結合手は、「化1」における場合と同じ意味である。

【0032】

【化2】



【0033】クマリン、アントラセン等を前駆体とする連結部を用いたオリゴマー分解性高分子につき、これをオリゴマー化する際には、照射光の波長を変えることにより、前記光二量化反応の逆の反応を起こさせれば良い。

【0034】(オリゴマー分解性高分子の構造)オリゴマー分解性高分子は、直鎖状の構造を有するリニアな高分子に限らず、主鎖から規則的な間隔をもって側鎖が派生した構造の樹型高分子、いわゆる星型高分子(スターポリマー)、高分子鎖がランダムに多数の分枝を派生した構造の分枝型高分子(ブランチポリマー)、高分子鎖が三次元の網目を形成するように架橋した架橋高分子等の任意の構造をとることができる。上記の各種構造の高分子において、高分子鎖の分枝点や架橋点は、連結部により構成されていても良く、オリゴマー部を構成するモノマーがその側鎖等を利用して分枝部あるいは架橋部を形成することにより構成されていても良い。

【0035】網目状の構造を有するオリゴマー分解性高分子の一例を図1に示す。図1の例では、波線で示すオリゴマー部はスチレンの重合体であるオリゴマーにより構成されており、連結部はトリメリット酸が前記オリゴマーとエステル結合により連結されることにより構成されている。そして、図1に示すように、連結部であるトリメリット酸がそれぞれ3個のオリゴマーと連結されることにより、全体として網目状の構造を有するオリゴマー分解性高分子が構成されている。

【0036】〔第2発明の実施態様〕

【0037】(オリゴマー部形成プロセスの実施態様)オリゴマー部形成プロセスは、オリゴマー分解性高分子を構成すべき所定の重合度のオリゴマー部を、モノマーの重合によって形成するプロセスである。このオリゴマー部は、その一端部あるいは両端部に、連結部との結合を形成するための官能基を備えていた方が良い場合が多い。

【0038】オリゴマー部形成プロセスの有利な実施態様の一つとして、リビング重合法がある。リビング重合法は、周知のように、ある特定の重合開始剤および重合条件を用いることにより、単純な重合法では得られない以下のような特徴ある重合体が得られる方法である。

i) 分子量分布の狭い、即ち重合度の揃った重合体が得られる。

ii) 重合体の分子量を、数百以下の低分子量のオリゴマーから、分子量が数十万以上の高分子量体に至る広い範囲で任意にコントロールできる。

iii) 重合体の一方あるいは両方の端部に、連結部との結合を形成させるための官能基を容易に導入することができる。

【0039】このリビング重合法には、周知のように、カチオン重合法、アニオン重合法、ラジカル重合法、配

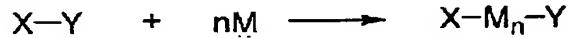
位重合法(ツィーグラーナッタ重合法またはメタセシス重合法)があるが、そのいずれの方法を用いても良い。

【0040】オリゴマー部形成プロセスの他の実施態様として、ラジカル重合開始剤を用いる方法がある。この方法は、連結部との結合を形成し得る官能基を備えたラジカル重合開始剤を用いてモノマーのラジカル重合を行わせ、こうして成長したラジカル同士を反応させて、両端に前記の官能基を備えたオリゴマー部を形成する方法である。

10 【0041】オリゴマー部形成プロセスの他の実施態様として、連鎖移動剤を利用したテロメリゼーション法がある。この方法は、例えば次の「化3」で示すように、テローゲンX-Yとn個のモノマー(nM)を用いて重合反応を起こさせ、テレケリオックオリゴマー(X-M_n-Y)を形成する方法である。

【0042】

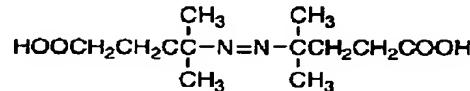
【化3】



20 【0043】上記のラジカル重合開始剤を用いる方法と、連鎖移動剤を利用したテロメリゼーション法とを併用すると、より収率良く目的のオリゴマーを得ることができる。例えば、次の「化4」で示す4,4-アソビス-4-シアノ吉草酸をラジカル重合開始剤に用い、「化5」で示すジチオグリコール酸を連鎖移動剤に用いて、スチレン等のモノマーのラジカル重合を行うと、両端にカルボキシル基を有するオリゴスチレンを形成することができる。

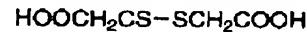
【0044】

30 【化4】



【0045】

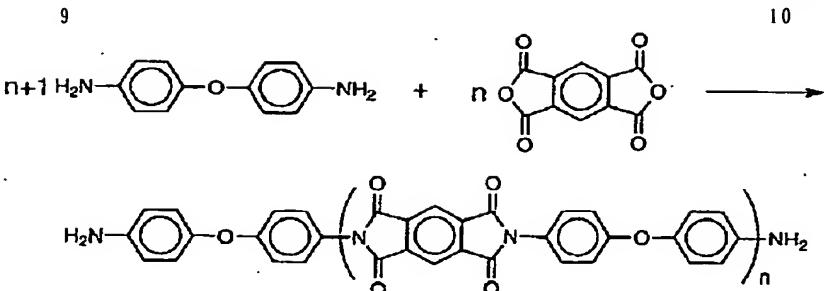
【化5】



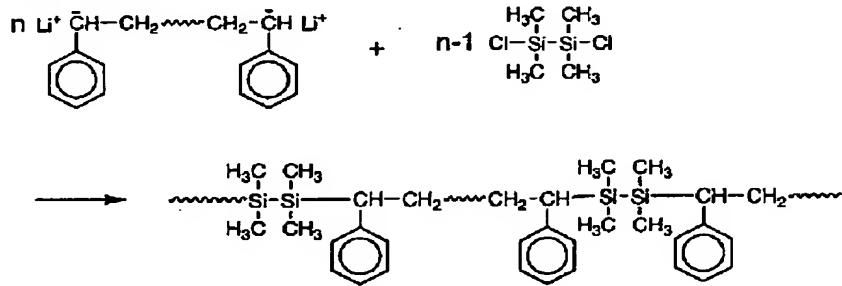
【0046】オリゴマー部形成プロセスの他の実施態様として、重縮合反応あるいは重付加反応を利用する方法がある。この方法では、2種類のモノマーのうちの一方のモノマーの量を過剰にすることにより、オリゴマー部の末端に連結部との結合が可能な特定の官能基を備えさせることができる。例えば、次の「化6」で示すように、ジアミンモノマーと酸無水物モノマーとの重縮合によりポリイミドタイプのオリゴマー部を形成する場合、ジアミンモノマー成分を過剰に加えることにより、オリゴマー部の両端をアミノ基とすることが可能である。

【0047】

【化6】



【0048】(連結部形成プロセス、連結部完成プロセスの実施態様)連結部形成プロセスは、オリゴマー部の端部と連結部とを結合させるプロセスである。ここにおいて、オリゴマー部は必ずしも既に完成している必要はなく、オリゴマー部の端部を構成すべきモノマーが連結部と結合した後に、そのモノマーからオリゴマー部の重合が開始されても良い。また、連結部も必ずしも既に完成されている必要はなく、連結部の前駆体がオリゴマー部と結合した後に、連結部完成プロセスとして、その前駆体から連結部が完成されても良い。



【0051】このオリゴマー分解性高分子は、連結部の Si-Si 結合の開裂、再結合によりオリゴマーへの分解と、オリゴマー分解性高分子の再生とを繰り返すことができる。

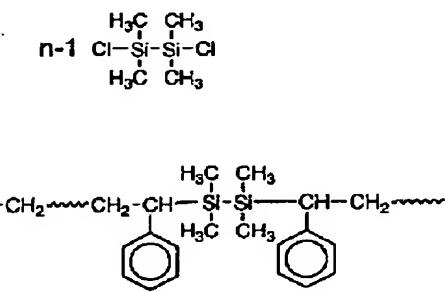
【0052】連結部形成プロセスに引き続いて連結部完成プロセスが行われる場合の実施態様の一つとして、例えば図2に示すように、リビングアニオン重合法で合成したオリゴマー部の両端部に連結部の前駆体であるプロモアントラセンを結合させて重合を停止させ、次いで光二量化反応によってプロモアントラセンを二量化させて連結部を完成させる方法がある。図2中、波線は一定の重合度のオリゴマー部を示す。

【0053】連結部形成プロセスに引き続いて連結部完成プロセスが行われる場合の他の実施態様として、互いに結合可能な官能基A、Bをそれぞれ有する、対のリビングカチオン重合開始剤とリビングアニオン重合開始剤とからそれぞれオリゴマー重合を行わせ、一方の重合末端の炭素カチオンと、他方の重合末端の炭素アニオンとを結合させてオリゴマー部を形成させる方法がある。こ

10 【0049】連結部形成プロセスの実施態様の一つとして、例えば、リビングアニオン重合法で合成したオリゴマー部と、連結部を構成するテトラメチルジクロロジシラン C1-Si(CH3)2-Si(CH3)2-Cl とを反応させる方法がある。この場合、次の「化7」で示すオリゴマー分解性高分子が得られる。「化7」中、波線は一定の重合度のスチレンオリゴマー部を示す。

【0050】

【化7】

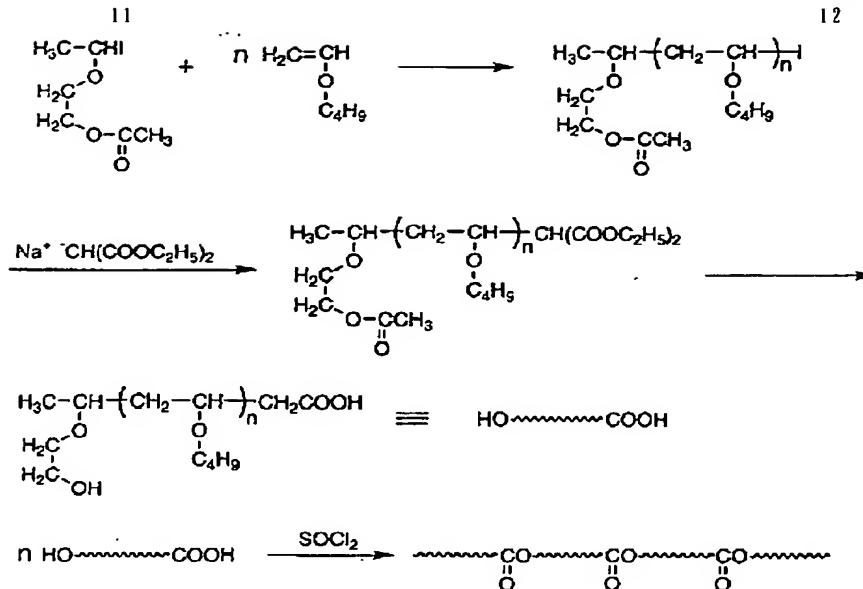


【0054】連結部形成プロセスに引き続いて連結部完成プロセスが行われる場合の更に他の実施態様として、オリゴマーの両端部に互いに異なる連結部前駆体が結合される場合がある。例えば次の「化8」に示すように、アセトキシビニルエーテルの H I 付加体を重合開始剤としてリビングカチオン重合でオリゴマーを合成した後、ナトリウムマロン酸エチル Na-CH(COOCH3)2, H+, によって重合を停止し、その後に加水分解を行うと、一端に水酸基、他端にカルボキシル基を有する

40 オリゴマーが合成される。そして、連結部完成プロセスとして、これらのオリゴマーを相互にエステル結合により連結させれば、オリゴマー分解性高分子を得る。このオリゴマー分解性高分子は、上記エステル結合の加水分解によりオリゴマー単位に分解することができる。

【0055】

【化8】



【0056】連結部形成プロセスに引き続いて連結部完成プロセスが行われる場合の更に他の実施態様として、両端に同一の官能基Aを備えたオリゴマーと、両端に同一の官能基B（官能基Aと官能基Bとは互いに結合したり開裂したりできる）を備えたオリゴマーとの2種類のオリゴマーを調整し、これらのオリゴマーを、その官能基Aと官能基Bとの反応により連結させてオリゴマー分解性高分子を得る場合がある。例えば、両端に水酸基を有するオリゴマーと、両端にカルボキシル基を有するオリゴマーとを調整し、連結部完成プロセスとして、これらのオリゴマーを相互にエステル結合により連結させれば、オリゴマー分解性高分子を得る。このオリゴマー分解性高分子は、上記エステル結合の加水分解によりオリゴマー単位に分解することができる。

【0057】以上に述べたオリゴマー部形成プロセス、連結部形成プロセス、連結部完成プロセスの各実施態様のいずれにおいても、オリゴマー部が直鎖状に形成される場合の他、オリゴマー部が分枝構造あるいは側鎖構造を持っていてその末端が3つ以上ある場合にも適用される。

〔0058〕 [第3発明の実施態様]

【0059】（オリゴマー化プロセスの実施態様）オリゴマー化プロセスは、オリゴマー分解性高分子における連結部の化学結合を開裂させる処理を施して、オリゴマーデ分解性高分子をオリゴマー単位に分解するプロセスである。

〔0060〕連結部の化学結合を開裂させる処理は、連結部の化学結合の種類に応じて様々であり、例えば、上記の「連結部の種類」の項で述べた結合開裂処理や、

「連結部形成プロセス、連結部完成プロセスの実施態様」の項で述べた結合開裂処理などがある。一般的には、熱分解、遠紫外光～可視光による光分解、加水分解、メタノールやグリコール等による加溶媒分解、酸化

－還元系や照射光波長の変換等による可逆反応の利用などの手段のうちから好適なものを選択すれば良い。

20 【0061】(オリゴマー分別プロセスの実施態様) オリゴマー分別プロセスは、前記オリゴマー化プロセスで得られたオリゴマーの、流動性あるいは溶媒に対する溶解性における他種高分子材料との差異を利用して、当該オリゴマーを分別するプロセスである。

【0062】即ち、高分子材料混在廃棄物に対しオリゴマー化プロセスを行うと、通常はオリゴマー分解性高分子のみがオリゴマー化され、低分子量化する。その結果、第1に、当該オリゴマーは高分子材料混在廃棄物中の他種高分子材料に比較して顕著に流動性が向上する。

30 で、メッシュ板を用いた濾過、デカンテーション等の方法により高分子材料混在廃棄物からオリゴマーを分別することができる。第2に、当該オリゴマーは高分子材料混在廃棄物中の他種高分子材料に比較して種々の溶媒に対する溶解性が向上するので、特定の溶媒を用いて当該オリゴマーのみを抽出することにより、高分子材料混在廃棄物から分別することができる。

【0063】【第4発明の実施態様】第4発明において排除されるべきオリゴマーとしては、主骨格の構造が変性、劣化したオリゴマーや、端部に結合している連結部

40 あるいは連結部前駆体が変性又は欠落しているためにオリゴマー分解性高分子の再生にもちいることができないオリゴマーが挙げられる。これらの変性、劣化したオリゴマーは、正常なオリゴマーに比較して、一般的に極性、溶解性、沸点、粘性等の点で性質が異なる場合が多い。従って、例えば減圧蒸留又は常圧蒸留、いわゆるGPCを含む液体クロマトグラフィー、シリカゲルカラム、再沈殿等の一般的な分別法のうちから好適な手法を選択して変性、劣化したオリゴマーを排除すれば良い。

〔0064〕変性、劣化したオリゴマーを排除して得られた精製オリゴマーからオリゴマー分解性高分子を再生

する方法は、前記第3発明における該当するプロセスの手順に従う。

【0065】

【実施例】次に、本願第1発明～第4発明の実施例について説明する。

【0066】(実施例1) 本実施例は、オリゴマーを形成した後、これを連結部を用いて連結することによりオリゴマー分解性高分子を製造し、次いで他種の高分子材料が混在しない条件下でオリゴマーまで分解し、これを再度オリゴマー分解性高分子に再生させたものである。

【0067】真空ラインに接続した、-78°Cに保った反応容器中に、重合開始剤であるNa-ナフタレンのテトラヒドロフラン(THF)溶液(0.20mモル溶液4ml)を導入した後更に、良く攪拌しながら、徐々にスチレンのTHF溶液(3.0mモル溶液40ml)を添加して、1時間放置した。

【0068】この時点で反応容器にメタノールを添加して重合を停止させた上で、反応容器の内容物の一部を取り出し、これをメタノール中に投入してスチレンオリゴマーを沈殿させ、回収した。このオリゴマーは定量的に得られ、その分子量を分析したところ、モノマーの仕込み比と重合開始剤の比から理論的に求められる分子量とほぼ等しい、分子量約3,000のスチレンオリゴマーが得られた。このスチレンオリゴマーの分子量分布は1.04であり、非常に均一な分子量であった。

【0069】一方、反応容器から取り出さなかった内容物の残部に対しては、ジシラン化合物C1-(Me)、

Si-Si(Me), C1のTHF溶液(0.20mモル溶液)10mlを添加して、ジシラン結合部(Si-Si)を連結部とするスチレンオリゴマー分解性高分子の合成反応を行った。次いでこの合成反応液をメタノール中に滴下し、得られたスチレンオリゴマー分解性高分子の沈殿を単離、精製して分子量を分析したところ、全体の重量平均分子量が約28万であった。この高分子は、分子量約3,000のスチレンオリゴマーがジシラン結合部により連結されてなる主骨格部を有している。

10 【0070】上記のスチレンオリゴマー分解性高分子の諸物性を測定したところ、表1において「実施例1(初期品)」として示すように、いずれの物性においても、通常のラジカル重合(重合開始剤AIBN、110°C、20時間)で合成した分子量約29万のポリスチレンの物性(表1に「比較例1」として示す)と比較して見劣りしなかった。なお、表1において、引張破断点応力及び引張破断点伸びはJIS K6871に準じて、曲げ強度及び曲げ弾性率はASTM-D790に準じて、熱変形温度はJIS K6871に準じて、それぞれ測定したものであり、測定機器は「インストロン4302型万能材料試験機である。以下の各実施例においても、引張破断点応力及び引張破断点伸び、曲げ強度及び曲げ弾性率、熱変形温度は同じ測定方法及び測定機器によった。

【0071】

【表1】

項目	実施例1 (初期品)	実施例1 (再生品)	実施例2 (初期品)	実施例2 (再生品)	比較例1
引張破断点応力(MPa)	45	42	41	40	43
引張破断点伸び(%)	1.0	1.0	2.2	2.0	1.7
曲げ強度(MPa)	68	65	59	58	61
曲げ弾性率(GPa)	3.7	3.4	2.8	2.7	3.1
熱変形温度(°C)	89	88	81	77	84

【0072】続いて、スチレンオリゴマー分解性高分子をクロロホルム中に溶解させ、不活性な雰囲気下で、低圧水銀ランプを光源とする遠紫外光を10時間照射した。そして溶媒をエバボレーター及び真空乾燥器で除去して、両端にSi-C1結合を有したスチレンオリゴマーを単離した。このスチレンオリゴマーは定量的に得られ、分子量約2,900、分子量分布1.08であった。

【0073】このスチレンオリゴマーをトルエン中に溶解し、金属ナトリウムの存在下で縮合反応させたところ、ほぼ定量的に分子量約26万のスチレンオリゴマー分解性高分子が再生された。その物性は、表1において「実施例1(再生品)」として示すように、実施例1の初期品の物性値とほぼ同程度であった。

【0074】(実施例2) 本実施例は、2群のオリゴマ

40 ーを形成し、両群のオリゴマーの両端に異種の互いに反応可能な連結部前駆体を付加した後、これらオリゴマーの連結部前駆体を互いに結合させることによりオリゴマー分解性高分子を製造し、次いで他種の高分子材料が混在しない条件下でオリゴマーまで分解した後、これをオリゴマー分解性高分子に再生させ、かかる再生を何回か繰り返して再生品の物性値の推移を調べたものである。

【0075】まず、実施例1と同一の工程によりスチレンオリゴマーを2バッチ合成した。そして、一方のバッチのスチレンオリゴマーのTHF溶液をラインより取り出し、ドライアイス中に添加した。次いでこの液を塩酸酸性の多量のメタノール中に投入してスチレンオリゴマーを沈殿させ、回収した。このスチレンオリゴマー(以下、オリゴマーAという)は両端に前記ドライアイスから供給されたカルボキシル基(-COOH)を備え、分

子量は約3,000、分子量分布は1.06であった。

【0076】また、他一方のバッチのスチレンオリゴマーを収容したラインに対してはエチレンオキシドのTHF溶液を添加し、その反応液をラインから取り出して塩酸酸性の多量のメタノール中に投入し、沈殿したスチレンオリゴマーを回収した。このスチレンオリゴマー（以下、オリゴマーBという）は両端に水酸基（-OH）を備え、分子量は約3,000、分子量分布は1.05であった。

【0077】オリゴマーAにSOCl₂を作用させて両端を-COClとした後、これにオリゴマーBを反応させて、オリゴマーAとオリゴマーBとがエステル結合を介して連結されたスチレンオリゴマー分解性高分子を得た。この高分子の分子量は約25万であり、その諸物性は表1において「実施例2（初期品）」として示したように、比較例1として示したポリスチレンの物性とほぼ同等であった。

【0078】次に、本実施例のスチレンオリゴマー分解性高分子をKOH存在下で加水分解することにより、オリゴマーAとオリゴマーBとの混合物を得た。この混合物を構成するオリゴマーは分子量約2,900、分子量分布1.10であった。

【0079】上記のオリゴマー混合物に再度SOCl₂を作用させて、オリゴマーAの両端を-COClとし、これとオリゴマーBとの反応により、オリゴマーAとオリゴマーBとがエステル結合を介して連結されたスチレンオリゴマー分解性高分子を再生した。この再生高分子の諸物性は、表1において「実施例2（再生品）」として示したように、実施例1の初期品の物性値とほぼ同程度であった。

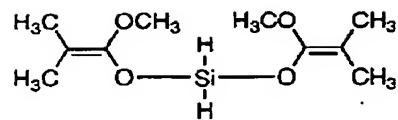
【0080】次いでこの再生高分子を上記と同じプロセスにより加水分解した後、スチレンオリゴマー分解性高分子の2回目の再生を行った。この2回目再生品の物性値は引張破断点応力が40MPa、引張破断点伸びが1.8%、曲げ強度が56MPa、曲げ弾性率が2.7GPa、熱変形温度が78°Cであった。

【0081】（実施例3）本実施例も、2群のオリゴマーを形成し、両群のオリゴマーの両端に異種の互いに反応可能な連結部前駆体を付加した後、これらオリゴマーの連結部前駆体を互いに結合させることによりオリゴマー分解性高分子を製造し、次いで他種の高分子材料が混在しない条件下でオリゴマーまで分解したものである。

【0082】2つのフラスコ中にそれぞれ、THF 2.25mL、2官能性重合開始剤である下記「化9」の化合物1.16mモル、触媒としてのn-Bu₃NF・3H₂Oの適量を導入した後、メチルメタクリレート（MMA）を0.06モルとなるまで1時間かけて滴下し、モノマー重合を充分に進めるために10時間の反応時間を設定した。

【0083】

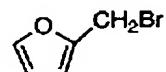
【化9】



【0084】こうして準備した2つの同一内容の重合バッチのうち、一方の重合バッチには下記「化10」の化合物を2.5mモルとなるように添加して1時間かき混ぜ、分子量約5,200、分子量分布1.12のMMAオリゴマー（以下、オリゴマーCという）を得た。オリゴマーCの両端には、定量的にフラン環が導入されていた。

【0085】

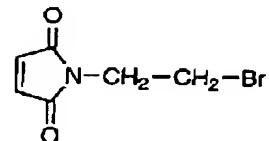
【化10】



【0086】他一方の重合バッチには、下記「化11」の化合物を2.5mモルとなるように添加して1時間かき混ぜ、分子量約5,000、分子量分布1.18のMMAオリゴマー（以下、オリゴマーDという）を得た。オリゴマーDの両端には、定量的にマレイミド環が導入されていた。

【0087】

【化11】



30

【0088】上記のオリゴマーCを含む反応液と、オリゴマーDを含む反応液とを混合し、室温で20時間攪拌したところ、多数のMMAオリゴマーが連結部であるフラン環とマレイミド環のDiels-Alder反応部を介して連結された重量平均分子量約51万のMMAポリマーを得た。

【0089】このポリマーを90°Cで4時間加熱して分解反応を起こさせたところ、粘度が著しく低下し、ほぼ定量的に分子量約5,100、分子量分布1.23のMMAオリゴマーを得た。

【0090】（実施例4）本実施例は、オリゴマーを形成してその一端部に官能基を付加し、一方で前記官能基と結合可能な連結サイトを3個以上備えた核化合物を準備して、この核化合物に3個以上の前記オリゴマーを結合させることにより、オリゴマー分解性のいわゆる星型ポリマーを製造したものである。なお、この星型ポリマーは一旦オリゴマー化した後、星型ポリマーの再生を行った。

【0091】充分に窒素置換したオートクレーブ中に容器を設置して、この容器にトルエン951mLを注入

し、この容器全体をドライアイスを投入したエタノールを用いて -78°C に冷却した。次いで前記トルエンにプロピレンを3.0mモルとなるように液化溶解させた。続いて、共触媒としてのジエチルアルミニウムクロリドを1モル/1トルエン溶液としたものを5m1加えた。最後に、触媒/重合開始剤であるバナジウムアセチルアセトナートを0.5mモルとなるように加えてプロピレンの重合を開始させた。

【0092】重合開始より3時間経過後、重合液の一部を分取してメタノール中に滴下・沈殿させることによりプロピレンオリゴマーを単離し、その分子量を分析したところ、分子量約1万6千、分子量分布1.16のプロピレンオリゴマーが得られていた。

【0093】3時間経過後の前記重合液の残部に対しては、プロピレンオリゴマーの一端部にアルデヒド基を生成させるため、まず3.0kg/cm²の一酸化炭素を加えて更に1時間かき混ぜながら反応させ、その後この反応液を大過剰の塩酸酸性エタノール液に投入してプロピレンオリゴマーを沈殿させた。これを濾過して分別した後、メタノールで数回洗浄し、減圧乾燥した。プロピレンオリゴマーの一端部にアルデヒド基を定量的に生成していることは、赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0094】次に、一端部にアルデヒド基を有するプロピレンオリゴマーを、水素化リチウムアルミニウムにより処理して、上記アルデヒド基を水酸基に変えさせた。こうして得た、一端部に水酸基を有するプロピレンオリゴマーを、その約1/3当量のトリメリット酸クロリドと混合することにより、トリメリット酸を連結部とし、エステル結合によってプロピレンオリゴマーが連結された、3本鎖の星型ポリプロピレンを得た。

【0095】なお、上記の星型ポリプロピレンを加水分解処理したところ、分子量約1万6千、分子量分布1.20のプロピレンオリゴマーが再度得られた。本実施例のプロセスの概要を図3の(a)及び(b)に示す。図中、波線はオリゴマー部を示す。

【0096】(実施例5) 本実施例は、一般的に分解が困難とされる熱硬化性樹脂に本発明を適用してみたものである。即ち、熱硬化性樹脂の原料とされる2種類のモノマーを共重合させてオリゴマーを合成し、このオリゴマーを連結部で連結して熱硬化性のオリゴマーフィクレット高分子を合成し、また、これを一旦オリゴマーにまで分解した後にオリゴマーフィクレット高分子を再生させたものである。なお、比較例2として、同じオリゴマーを分解性のない化合物を用いて連結した熱硬化性の高分子を得て、実施例5と同じ条件下でオリゴマーへの分解が起こるか否か確かめた。

【0097】反応容器中に、第1のモノマーであるビスフェノールA 34.2g (1.5モル) と、第2のモノマーであるエピクロロヒドリン1,388g (15モル) とを入れ、かき混ぜながら、この溶液を 119°C に加

熱還流した。次いで、前記第1、第2のモノマーの共重合を起こさせるため、この混合溶液に水酸化ナトリウムの40wt%水溶液304gを約3時間かけて滴下しつつ、内容物の温度が $99\sim119^{\circ}\text{C}$ を保つように調節した。

【0098】水酸化ナトリウム水溶液の滴下終了後、共重合オリゴマーの精製を図るため、まず、過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で回収した後、トルエン1,000m1を加えた。そして、その溶液を1リッターの水で3回洗浄し、生成した食塩および残存するアルカリを除去した後、減圧下に 170°C まで加熱してトルエンを除き、ビスフェノールジグリシジルエーテルオリゴマー(エポキシ樹脂のオリゴマー)を509g得た。このオリゴマーは、分子量約380のもののみからなる粘稠な薄黄色の液体であった。

【0099】次に、15gのH₂N(CH₂)₅-Si-Si-(CH₂)₅NH₂を前記エポキシ樹脂100gに対して加え、減圧下で脱泡した後にシリコーンゴム型に流し込んだ。そして、 80°C で8時間、次いで 80°C で4時間加熱してエポキシ硬化樹脂を得た。このエポキシ硬化樹脂は、エポキシ樹脂のオリゴマーがSi-Si結合部を介して複数連結されたものである。

【0100】上記のエポキシ硬化樹脂を、トルエン/クロロホルムの混合溶媒中において、不活性雰囲気下で低圧水銀ランプにより遠紫外光を20時間照射した。この処理によりエポキシ硬化樹脂はSi-Si結合部で光分解を起こし、溶媒を除去した後には分子量550のオリゴマーのみからなる粘稠な液体が再び得られた。オリゴマーの分子量の増加はアミノプロピルシランの付加によるものである。

【0101】なお、光分解により得られたオリゴマー液について、トルエン中、金属ナトリウムの存在下で縮合反応を行わせた結果、前記したと同様のエポキシ硬化樹脂が再生された。そして、前記の最初に合成したエポキシ硬化樹脂(初期品)及び再生されたエポキシ硬化樹脂につき、ASTM-D790に準じて曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。その結果、初期品の曲げ強度は9.6MPa、曲げ弾性率は2.2GPaであり、再生品の曲げ強度は9.2MPa、曲げ弾性率は2.1GPaであった。この測定結果より、再生品の物性は初期品の物性とほぼ同等であると評価できる。本実施例のプロセスの概要を図4の(a)及び(b)に示す。図中、波線はオリゴマー部を示す。

【0102】(比較例2) 15gのH₂N(CH₂)₅NH₂を、前記実施例5で得た分子量約380のオリゴマー100gに加え、減圧下で脱泡した後にシリコーンゴム型に流し込んだ。そして、 80°C で8時間、次いで 180°C で4時間加熱してエポキシ硬化樹脂を得た。このエポキシ硬化樹脂は、エポキシ樹脂のオリゴマーが-(CH₂)₅-を介して複数連結されたものであ

る。

【0103】上記のエポキシ硬化樹脂を、トルエン／クロロホルムの混合溶媒中において、不活性雰囲気下で低圧水銀ランプにより遠紫外光を20時間照射したが、この処理によってエポキシ硬化樹脂が分解を起こすことはなく、不溶不融の硬化樹脂のままであった。

【0104】(実施例6) 本実施例は、オリゴマー分解性高分子と他種の高分子材料との混在物に対し、オリゴマー化プロセスとオリゴマー分別プロセスを行って当該オリゴマーを回収したものである。

【0105】実施例5と同じオリゴマー分解性のエポキシ硬化樹脂(エポキシ樹脂のオリゴマーがSi-Si結合部を介して複数連結されたもの)と、市販のポリエチレン(重量平均分子量約100万)と、市販のポリプロピレン(重量平均分子量約20万)とをそれぞれ1~10mmの寸法に粉碎した後、重量比1:1:1で混合して、人為的に上記3種類の高分子の混在廃棄物を作製した。

【0106】この高分子混在廃棄物をトルエン／クロロホルム混合溶媒に光が良く透過する程度の密度に浸漬し、不活性雰囲気下で遠紫外光(254nm)を20時間照射した。そして混合溶媒中の固体物を濾別した後、溶媒をエバボレータで蒸発させ、溶解していたエポキシ樹脂のオリゴマーを単離した。エポキシ樹脂のオリゴマーの回収率は92%であり、その純度は、GPCで確認したところ、98%であった。

【0107】比較として、上記オリゴマー分解性のエポキシ硬化樹脂に代えて前記比較例2のエポキシ樹脂を用いた点以外は実施例5と同様にして作製した高分子の混在廃棄物に対し、実施例5と同じ操作を行ってエポキシ樹脂の回収を試みたが、エポキシ樹脂を全く回収できなかつた。

【0108】(実施例7) 本発明は、オリゴマー分解性高分子を劣化させ、これをオリゴマーに分解して変性あるいは劣化を生じているオリゴマーを除去した後、オリ

ゴマー分解性高分子を再生させたものである。

【0109】まず、実施例2と同様のプロセスによりスチレンオリゴマー分解性高分子の粉末を得た。但し、重合開始剤とモノマーとの量比の選択により、高分子の重量平均分子量は約28万、これを構成する各オリゴマー部の分子量は約1万となるように合成した。そして、このスチレンオリゴマー分解性高分子を空気中、60°Cで254nmの光を1週間照射し続け、強制的に劣化させた。

【0110】統いて、上記の劣化させた高分子を実施例2と同様のプロセスで加水分解させた後、(株)島津製作所製の分取液体クロマトグラフィー(溶媒はクロロホルム)にかけ、分取された各々の画分をNMRで化学構造を確認して、劣化オリゴマーと、未劣化オリゴマーとに分けた。劣化オリゴマーは回収オリゴマー全体の17重量%を占めていた。

【0111】上記の未劣化オリゴマーを用いて、再度スチレンオリゴマー分解性高分子を合成した。この再生品の物性値は、引張破断点応力が4.2MPa、引張破断点伸びが2.2%、曲げ強度が60MPa、曲げ弾性率が3.0GPa、熱変形温度が85°Cであった。

【0112】比較のために、上記の劣化オリゴマーと未劣化オリゴマーとを分別せずにそのまま用いてスチレンオリゴマー分解性高分子を合成した場合の再生品の物性値は、引張破断点応力が10MPa、引張破断点伸びが6%、曲げ強度が24MPa、曲げ弾性率が0.8GPa、熱変形温度が46°Cであった。

【図面の簡単な説明】

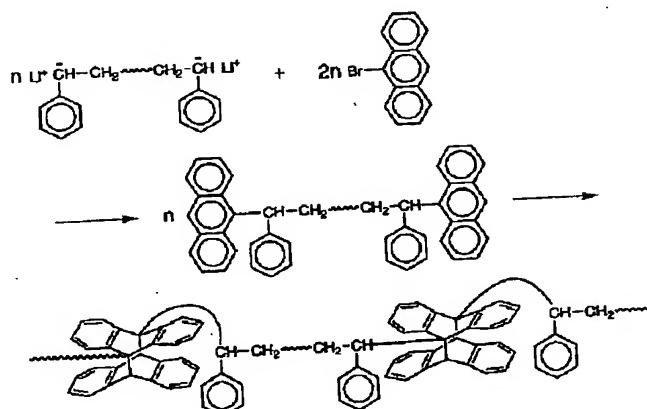
【図1】網目状の構造を有するオリゴマー分解性高分子の一例を示す図である。

【図2】本願発明の一実施態様のプロセスを示す図である。

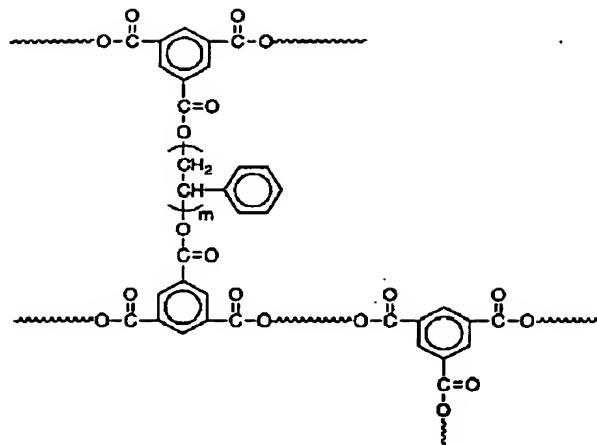
【図3】実施例4のプロセスを示す図である。

【図4】実施例5のプロセスを示す図である。

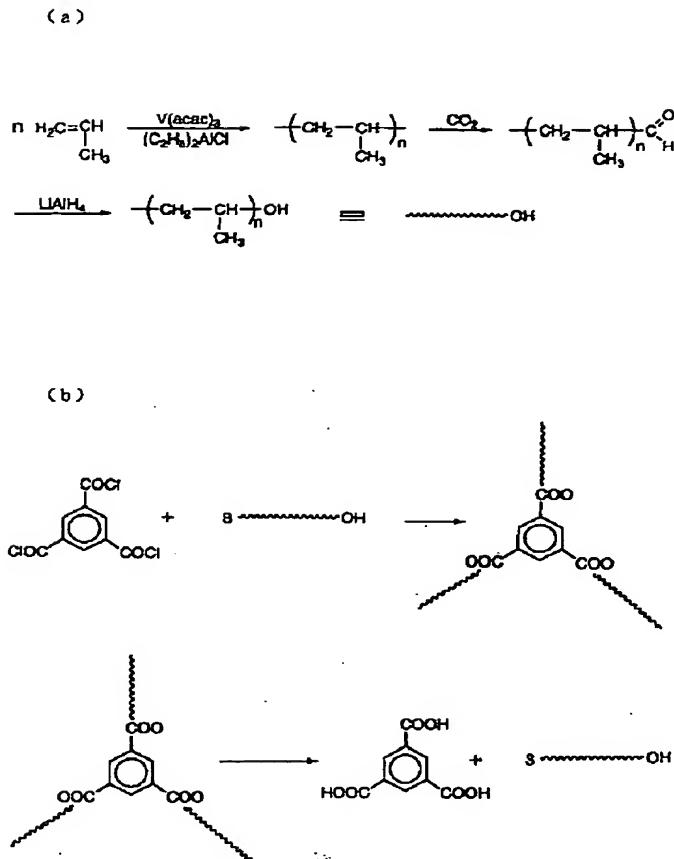
【図2】



【図 1】

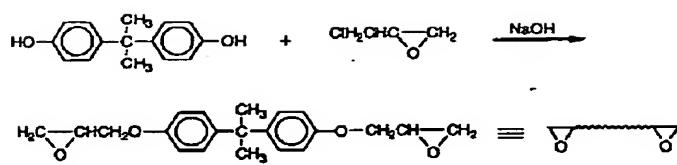


【図 3】

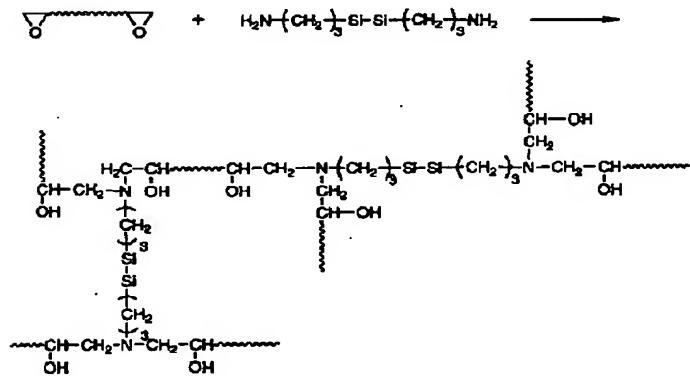


【図 4 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72) 発明者 上垣外 修己

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41

番地の 1 株式会社豊田中央研究所内